

Beitrag zur Interpretation von scheinbaren Dissoziationskonstanten

Doctoral Thesis**Author(s):**

Sommer, Paul

Publication date:

1961

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147465>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Prom. Nr. 3112

Beitrag zur Interpretation von scheinbaren Dissoziationskonstanten

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
PAUL SOMMER
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Sumiswald (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Heilbronner
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Eschenmoser

Juris-Verlag Zürich
1961

11. Zusammenfassung

- a) In der vorliegenden Arbeit wurden 184 pK_{MCS}^* -Werte mit den entsprechenden $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten korreliert. Dabei ergab sich je eine Regressionsgerade für Säuren vom Gleichgewichtstyp $\text{AH} + \text{LH} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{A}^-$ als auch für Säuren vom Gleichgewichtstyp $\text{AH}^+ + \text{LH} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{A}$.
- b) Eine Voraussage von pK_{MCS}^* -Werten aus den $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten mit einer Präzision von etwa $\pm 0,5$ pK_{MCS}^* -Einheiten und weniger kann nur dann erreicht werden, wenn strukturell nah verwandte Verbindungsklassen verwendet werden.
- c) Die lineare Regression der pK_{MCS}^* -Werte auf die $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte ist nicht signifikant von jenen Regressionen verschieden, die sich bei der Korrelation von in anderen Lösungsmittelsystemen bestimmten pK -Werten mit $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten ergeben.
- d) Anhand von zwei weiteren Verbindungsklassen konnte eine erneute Bestätigung dafür gefunden werden, dass die pK_{MCS}^* -Werte den Regeln von Hammett und Ingold-Taft genügen.
- e) Der maximal zur Verfügung stehende pK_{MCS}^* -Bereich sowie die pK_{MCS}^* -Bereiche einiger Verbindungsklassen wurden ermittelt.
- f) Es wird auf eine Interpretationsmöglichkeit für die extrem hohen pK_{MCS}^* -Werte von cyclischen Lactolen (Pseudosäuren) hingewiesen.
- g) Eine Regel zur Abschätzung von pK_{MCS}^* -Werten gewisser alicyclischer Hexan-carbonsäuren wird vorgeschlagen, die es ermöglicht, in geeigneten Fällen die Zuordnung der relativen räumlichen Lage der Carboxylgruppe und ihrer näheren Umgebung vorzunehmen.
- h) Die pK_{MCS}^* -Werte von einigen Pyridocarbazolen und Chindolin konnten in befriedigender Weise mit der Ladungsdichte des basischen Zentrums korreliert werden.